

**ELECTROLYTE FILM FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF**

Patent Number: JP9245818  
Publication date: 1997-09-19  
Inventor(s): AZUMA RYUJI; NAGAI KENJI; KONDO MASAKO; MURASE KAZUHISA; TAKADA CHIKAYUKI  
Applicant(s):: AISIN AW CO LTD; AQUEOUS RES:KK  
Requested Patent: ☐ JP9245818  
Application Number: JP19960069448 19960229  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M8/02 ; B01D71/68 ; C08G75/23 ; C08J5/22 ; H01M8/10  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolyte film with higher ion exchange capacity than Nafion and high mechanical strength in spite of higher ion exchange capacity than sulfonated polysulfone, and provide the manufacturing method thereof.

**SOLUTION:** An aromatic ring of polysulfone having a repeating unit represented by the formula is sulfonated to introduce a sulfonic acid group into the aromatic ring, and a sulfonated polysulfone solution having an ion exchange capacity from more than 1.6 milliequivalent/g resin to 3.2 milliequivalent/g resin is obtained as a film forming solution, and the sulfonated polysulfone solution obtained is applied to a substrate to form a coating film, then the coating film is heated at 40-80 deg.C for 12 hours or longer to obtain an electrolyte film. The electrolyte film for a fuel cell has high ion exchange capacity mentioned above, and high mechanical strength of a fitting load pressure of 80kgf/cm<sup>2</sup> or higher, and high molding capability.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-245818

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	P
B 0 1 D 71/68			B 0 1 D 71/68	
C 0 8 G 75/23	NTV		C 0 8 G 75/23	NTV
C 0 8 J 5/22	CEZ		C 0 8 J 5/22	CEZ
H 0 1 M 8/10			H 0 1 M 8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-69448

(22) 出願日 平成8年(1996)2月29日

(71) 出願人 000100768

アイシン・エイ・ダブリュ株式会社  
愛知県安城市藤井町高根10番地

(71) 出願人 591261509

株式会社エクォス・リサーチ  
東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(72) 発明者 東 龍次

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ  
ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(72) 発明者 永井 謙次

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ  
ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電解質膜及びその製造方法

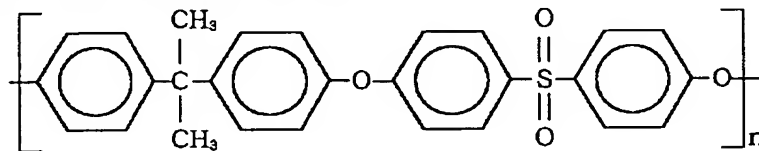
(57) 【要約】

【課題】 ナフィオンよりもイオン交換容量が高いものとし、また、従来のスルホン化ポリスルホンよりも、高いイオン交換容量を持つにもかかわらず高い機械的強度を持つ燃料電池用電解質膜自体及びその製造方法を提供

する。

【解決手段】 本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法は、次式、

【化1】

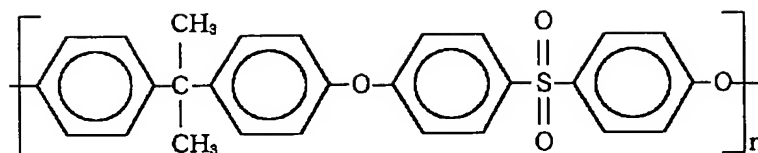


で示される繰り返し単位を持つポリスルホンの芳香環をスルホン化して芳香環にスルホン酸基を導入し、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂のスルホン化ポリスルホンの溶液を製膜溶液とし、該スルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用し

て塗膜となし、40℃以上80℃以内で、12時間以上加熱して製膜する。本発明の燃料電池用電解質膜は、上記のイオン交換容量を持ち、耐押付け加重圧が80kgf/cm<sup>2</sup>以上と機械的強度に優れ、成形加工性にも優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式、



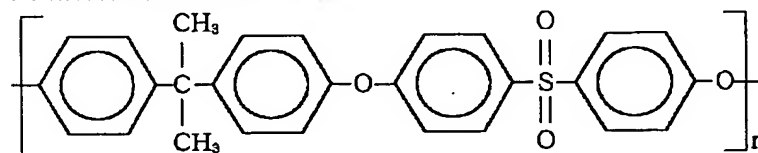
で示される繰返し単位を持つポリスルホンの芳香環にスルホン酸基が導入されることにより、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲となっており、耐押付け荷重圧が80kgf

【化1】

/cm<sup>2</sup> 以上である燃料電池用電解質膜。

【請求項2】 次式、

【化2】



で示される繰返し単位を持つポリスルホンの芳香環をスルホン化して芳香環にスルホン酸基を導入し、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲のスルホン化ポリスルホンの溶液とし、該スルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用して塗膜となし、40℃以上80℃以内で、12時間以上加熱して製膜することを特徴とする燃料電池用電解質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリスルホンの芳香環にスルホン酸基を導入してイオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂と高いイオン交換容量を持ち、しかも機械的強度及び成形加工性の優れた燃料電池用電解質膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池用電解質の一例として知られている高分子固体電解質膜は、燃料電池の小型化に利用可能なことから、小型動力源としての燃料電池、特に、電気自動車用の動力源としてその適用が期待されている。現在、燃料電池用の高分子固体電解質膜として一般的に使用されるものには、ナフィオン膜（商品名：米国デュボン社製）があり、イオン交換容量が0.91ミリ当量/g樹脂と比較的高い値を持ち、高い機械的強度を有することが知られている。

【0003】しかしながら、高性能な動力源として燃料電池を使用するには、イオン交換容量をさらに増大させることが必要とされており、前記ナフィオン膜は満足されるものではない。また、前記ナフィオン膜は、現在、14万円/m<sup>2</sup>と高価であり、燃料電池の電解質膜として採用するには、コストの低減が必要とされている。前記ナフィオン膜は、単電池の製造中、或いはスタック組立て中に押付け荷重圧を負荷する際に、或いは燃料電池

の運転中に破損する危険性が高いという問題があった。

【0004】一方、ポリスルホンのスルホン化してなるスルホン化ポリスルホンが限外透過膜或いは逆浸透膜として適用可能であるという報告がなされている（例えば、特開昭50-99973号公報、特開昭51-146739号公報、特開昭61-4505号公報等）。これらのスルホン化ポリスルホンは、製膜時に硝酸リチウムを添加して気孔度を高めて限外透過膜、逆浸透膜としたものであり、イオン交換容量を高めると、機械的強度が劣るようになり、それと同時に製膜性が悪くなり、イオン交換容量が2.0ミリ当量/g樹脂以上では、水溶性となることが報告されている（例えば、特開平1-215348号公報）。したがって、イオン交換容量の高いスルホン化ポリスルホンは、その製膜性が悪いことから、膜として使用する場合には、せいぜいイオン交換容量が、1ミリ当量/g樹脂以下で使用されているのが実情である。また、限外透過膜及び逆浸透膜は、多孔質化処理がなされているため、膜の抵抗値が高く、燃料電池用電解質膜には適さない。

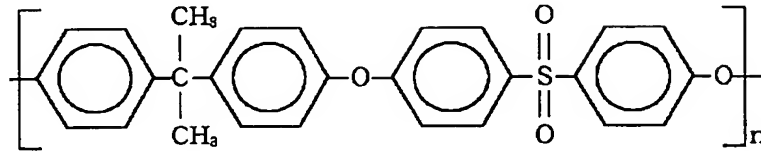
【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、ナフィオンよりもイオン交換容量が高いものとし、また、従来知られているスルホン化ポリスルホンよりも、高いイオン交換容量を持ち、且つその高いイオン交換容量にもかかわらず、高い機械的強度及び成形加工性を持つ、燃料電池に好適な電解質膜自体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記した問題点の改良について鋭意検討した結果、燃料電池に適合する、機械的強度、さらに耐薬品性及び耐熱性に優れた性質を考慮し、エンジニアリングプラスチック系重合体である特定の構造の芳香族系重合体に着目し、スルホン化の程度を従来のものよりも高めて燃料電池用電解質膜に適した高

いイオン交換容量を付加し、従来のスルホン化ポリスルホン材料では製膜されていなかった高いイオン交換容量の領域でも製膜可能な製造条件を見出し、しかも高い機械的強度及び成形加工性を達成することができる燃料電池用電解質膜を見出した。



式(1)

【0009】で示される繰返し単位を持つポリスルホンの芳香環にスルホン酸基が導入されることにより、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲となっており、耐押付け荷重圧が80kgf/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする。

【0010】また、本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法は、上記式(1)で示される繰返し単位を持つポリスルホンの芳香環をスルホン化して芳香環にスルホン酸基を導入し、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲のスルホン化ポリスルホンの溶液とし、該スルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用して塗膜となし、40℃以上80℃以内で、12時間以上加熱して製膜することを特徴とする。

【0011】なお、上記のイオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲である場合は、前記式(1)の繰返し単位において、異なる芳香環に2個のスルホン酸基が導入された構成単位が含まれていることを意味する。

【0012】上記式(1)で示されるポリスルホンをスルホン化した場合の燃料電池用電解質膜のイオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂未満である場合には、膜抵抗が著しく高くなり、PEMFC用の電解質膜の用途として不向きとなる。また、その燃料電池用電解質膜のイオン交換容量が3.2を越えるようになると、吸水率が過剰となって、水性媒体を含む液体を処理するPEMFC用の電解質膜として不適当であるばかりか、製膜性に劣り、製膜するためには硬化剤を混入させる必要があり、その結果、電解質膜のイオン交換容量の低下を招き、高いイオン交換容量を達成できないことになる。

【0013】本発明は上記に示した製造方法を採用することにより、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂となり、硬化剤を添加しなくても製膜することができ、耐押付け荷重圧が80kgf/cm<sup>2</sup>以上を有し機械的強度の優れ、しかも成形加工性に優れた燃料電池用電解質膜とすることができる。

【0014】本発明により得られた燃料電池用電解質膜は、従来の燃料電池用電解質膜(例えばナフィオン膜115等の0.91ミリ当量/g)に比べて高いイオン交

【0007】即ち、本発明の燃料電池用電解質膜は、次式(1)、

【0008】

【化3】

換容量と高い機械的強度を同時に有し、しかも、従来のポリスルホンのスルホン化物に比べて高いイオン交換容量と高い機械的強度を同時に有する。

【0015】本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法において、ポリスルホンにスルホン化する方法には、スルホン化剤に対して安定で、ポリスルホンを溶解する溶剤で溶解し、液状で反応させることが好ましい。ポリスルホン溶液をスルホン化剤に対して反応させるには、ポリスルホンの当量が少ない場合、例えば、0.8当量程度では、常温で約30分間程度攪拌して得られた反応液より、スルホン化ポリスルホンに精製分離することができ、また、ポリスルホンの当量が多い場合、例えば、1.0当量程度では、スルホン化剤と混合した後、30℃程度の湯煎にて2時間程度攪拌した後、さらに室温で12時間程度攪拌することによりスルホン化ポリスルホン溶液を得、この溶液からスルホン化ポリスルホンに精製分離することができる。

【0016】本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法において、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂のスルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用したものを40℃以上80℃以内で12時間以上加熱する理由は、加熱温度が40℃未満或いは加熱時間が12時間未満であると溶媒の蒸発が不十分で塗膜が硬化せず、耐押付け荷重圧の高い機械的強度が出ないという不都合が生ずるからであり、また、加熱温度が80℃を越えると溶媒蒸発中に多数の気孔が生じて多孔質の膜となって膜抵抗が高くなり、燃料電池用電解質膜としては不都合であるからである。

【0017】本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法において、膜成形法としては、スルホン化ポリスルホンの溶液を流延法により成形する方法が一般的であり、多様な成形品が製造できる点から特に好ましいが、他の製膜法を使用することもできる。このスルホン化ポリスルホンに溶液にするための溶媒としては、極性溶媒が好ましく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、トリエチルホスフェート、N-メチルピロリドン等が好適に使用される。

【0018】

【実施例】ポリスルホン(略語:PSF)として帝人ア

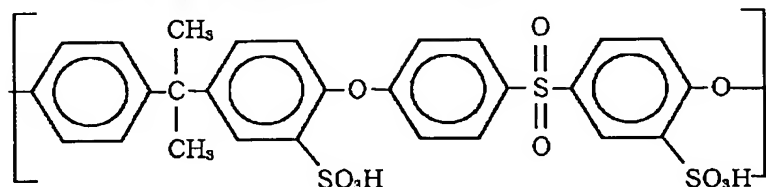
モコエンジニアリングプラスチック社製P-1700を1,2-ジクロロエタンに溶解して、PSF溶液を作成した。スルホン化剤として三酸化イオウ／トリエチルホスフェート（2モル／1モル）錯体を用意し、該スルホン化剤に対して、0.8当量のPSFを含むPSF溶液を1,2-ジクロロエタン中で、常温にて30分間攪拌後、得られた反応液より、生成したスルホン化ポリスルホン（略語：S-PSF）を精製し、分離した。

【0019】得られたS-PSFについてイオン交換容量を測定したところ、2.16ミリ当量／g樹脂であつ

た。このイオン交換容量値は、前記式（1）の繰返し単位において、異なる芳香環に合計して平均約1.12個のスルホン酸基が導入されていることを意味する。別途、実施した構造分析によれば、得られたS-PSFにおいては異なる芳香環に複数のスルホン酸基が導入されている構成単位が含まれていることが確認された。さらに核磁気共鳴分析により、得られたS-PSFの主な構成単位は次式（2）に示すものと同定された。

【0020】

【化4】



式（2）

【0021】前記工程において得られたS-PSFをN-メチル-2-ピロリドン溶液に溶解させて10%N-メチル-2-ピロリドン溶液をキャスト溶液として調製した。得られた製膜溶液を水平なガラス板上に、400μm厚のスペーサを用いて流延し、30℃1分間放置した後、60℃で12時間熱処理して溶媒を蒸発させて40μm厚の水平な膜となるように成形した。次いで、ガラス板より膜を剥離することによりS-PSFの製膜を得た。

【0022】前記工程で得られた製膜を電解質膜として用い、PEMFCを構成した。このPEMFCについて、I-V特性曲線を作成し、従来例としてナフィオン115（商品名：米国デュボン社製）を使用したPEMFCのI-V特性曲線を比較した。両者のI-V特性曲線を図1に示す。その結果、本発明の燃料電池用電解質膜を使用したPEMFCは、ナフィオン115（商品名：米国デュボン社製）を使用したものに比べて高い電流密度を示した。一方、含水率について、ナフィオン115（商品名：米国デュボン社製）では49体積%であったのに対して、S-PSFでは57体積%と向上した。本実施例で得られた電解質膜を使用したPEMFCにおいて、500mA/cm<sup>2</sup> 定電流発電をしたとこ

ろ、90時間連続発電することができた。図2に、その累積発電時間に対する出力電圧の変化を示す。

【0023】

【発明の効果】本発明の燃料電池用電解質膜は、ナフィオンよりもイオン交換容量が高く、また、従来知られているポリスルホンのスルホン化物よりも、高いイオン交換樹脂容量を持つにもかかわらず、燃料電池用電解質膜として使用するに十分な機械的強度及び成形加工性を持つ。

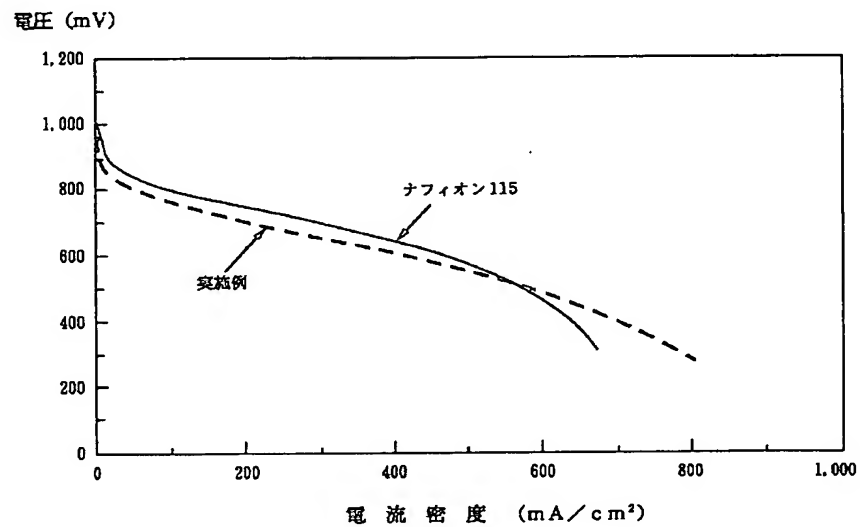
【0024】本発明の燃料電池用電解質膜は、耐酸性、耐熱性、機械的強度、成形加工性、イオン交換容量に優れているので、該燃料電池用電解質膜を用いた燃料電池は、長期間一定の出力電圧で安定的に運転することができる。

【図面の簡単な説明】

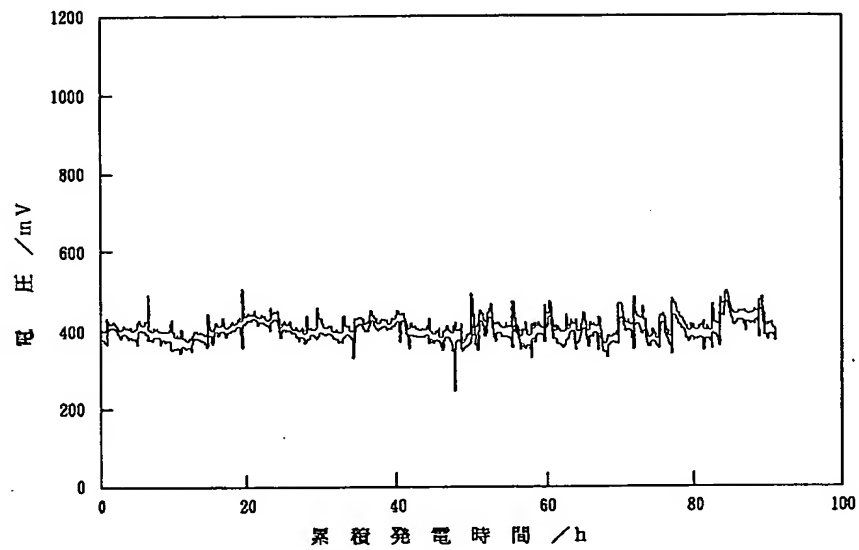
【図1】本発明の燃料電池用電解質膜を用い、PEMFCとした場合のI-V特性曲線と、従来例としてナフィオン115（商品名：米国デュボン社製）を使用した場合のI-V特性曲線を示す。

【図2】本発明の燃料電池用電解質膜を使用したPEMFCにおいて、500mA/cm<sup>2</sup> 定電流発電をした場合の累積発電時間に対する電圧の変化を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 昌子  
愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ  
ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(72)発明者 村瀬 和久  
愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ  
ン・エイ・ダブリュ株式会社内  
(72)発明者 高田 慎之  
東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株  
式会社エクス・リサーチ内